

397808



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 196 37 207 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 M 8/06

②1 Aktenzeich n: 196 37 207.0
②2 Anmeldetag: 12. 9. 96
④3 Offenlegungstag: 26. 3. 98

DE 196 37 207 A 1

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

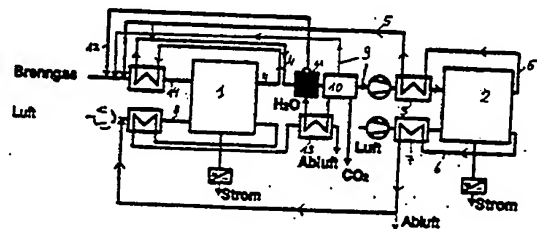
⑦2 Erfinder:
Nölscher, Christoph, Dr.rer.nat., 90419 Nürnberg,
DE; Landes, Harald, Dr.rer.nat., 90607 Rückersdorf,
DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 1 95 23 973 C1
DE 1 95 23 972 C1
DE 1 95 14 469 A1
DE 43 19 411 A1
US 53 48 779 A
EP 02 63 052 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Anlage und Verfahren zur Energieerzeugung

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Anlage und ein Verfahren zur Energieerzeugung mit zumindest einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenblock, dessen Abwärme der elektrochemischen Verbrennung für eine Reformierung verwendet wird und mit einem weiteren Brennstoffzellenblock mit gesteigertem elektrischen Gesamtwirkungsgrad, dadurch, daß der zweite BZ-Block mit dem Reformat des ersten HTBZ-Blocks betrieben wird und das Abgas des zweiten BZ-Blocks, das systembedingt immer noch unverbrauchtes Reaktionsmedium enthält, für die Reformierung weiterverwertet wird.



DE 196 37 207 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anlage und ein Verfahren zur Energieerzeugung mit zumindest zwei Brennstoffzellenblöcken, wobei zumindest einer davon ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenblock, ("HTBZ-Block") ist mit gesteigertem elektrischen Gesamtwirkungsgrad.

Bekannt sind Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Kraftwerke mit einem oder mehreren Brennstoffzellenmodulen als Herzstück der Anlage, die den Brennstoff mittels interner oder externer Reformierung aus Erdgas oder anderen Brenngasen gewinnen (siehe dazu Ledjeff "Brennstoffzellen", C. F. Müller Vlg. 1995, Seite 107 bis 120).

Hochtemperatur-Brennstoffzellenblöcke, in der Fachliteratur auch "HTBZ-Stacks" genannt, setzen sich in der Regel aus einer Vielzahl von planaren oder röhrenförmig aufgebauten und aufeinandergestapelten oder ineinander integrierten Hochtemperatur-Brennstoffzellen zusammen. Unter anderem werden in den deutschen Patentanmeldungen mit den amtlichen Kennzeichen 195 23 973, 195 23 972 und 195 14 469 Brennstoffzellenanlagen vorgestellt, die wenigstens einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenblock umfassen. Um einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenblock mit einem guten Wirkungsgrad betreiben zu können, muß das Betriebsmittel, also entweder Oxidans oder Brennstoff, im Überfluß zugeführt werden. Nur dadurch kann gewährleistet werden, daß die aktiven Flächen der Hochtemperatur-Brennstoffzellen so mit Betriebsmitteln versorgt werden, daß sie voll benützt werden. Durch diese Betriebsweise ergibt sich zwangsläufig, daß im Abgas des Brennstoffs oder Oxidans noch viel unverbrauchtes Betriebsmittel enthalten ist. Dieses wird entweder recycelt oder in einer nachgeschalteten Verbrennung zur Wärmeerzeugung (z. B. für externe Reformierung oder Prozeßwärme) oder zur Stromerzeugung in einer Verbrennungskraftmaschine genutzt. Der elektrische Wirkungsgrad dieser Systeme ist jedoch begrenzt durch den relativ niedrigen elektrischen Wirkungsgrad der nachgeschalteten Verbrennungskraftmaschine.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Anlage und ein Verfahren zur Energieerzeugung zur Verfügung zu stellen, bei dem das Abgas aus einem HTBZ-Block so nutzbar gemacht wird, daß der elektrische Wirkungsgrad des Gesamtsystems, insbesondere in Systemen mit kleiner Leistung (< 3 MW) steigt.

Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist, daß diese Aufgabe durch eine Nutzung der nichtverbrauchten Reaktanten in einer zweiten Brennstoffzelle erreicht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Anlage zur Energieerzeugung mit zumindest zwei Brennstoffzellen-Stacks, bei der der erste Stack einen internen oder einen an den Stack thermisch gekoppelten externen Reformier umfaßt und in der Brenngaszuleitung des zweiten Stacks mindestens eine Gasaufbereitungsanlage angeordnet ist, wobei neben den üblichen Leitungen zumindest drei weitere Leitungen vorgesehen sind, eine erste Leitung, die den Reformerausgang und/oder den Anodenkammereingang des ersten Stacks mit dem Eingang einer Gasaufbereitungsanlage, eine zweite Leitung, die den Ausgang einer Gasaufbereitungsanlage mit der Brenngaszuleitung des ersten und/oder zweiten Stacks und eine dritte Leitung, die den Ausgang der Anodenkammer des zweiten Stacks mit der Brenngaszuleitung des ersten Stacks und/oder mit der ersten Leitung verbindet.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung

ein Verfahren zur Energieerzeugung, bei dem Abwärme der elektrochemischen Verbrennung aus einem ersten Stack aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen für die Reformierung von Brenngas verwendet wird und das Reformat nach Gasaufbereitung in einen zweiten Stack aus Brennstoffzellen zumindest teilweise geleitet wird, wobei der Reformier und/oder die Gasaufbereitungsanlage und/oder der erste Stack zumindest teilweise, mit dem Anodenabgas aus dem zweiten Stack beschickt werden.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, der Beschreibung und der Figur sowie den Erläuterungen dazu.

Vorteilhaft ist auch eine Ausgestaltung der Vorrichtung bei der zumindest eine Leitung vorgesehen ist, die den Kathodenraum des zweiten Stacks mit der Oxidanzuleitung des ersten Stacks verbindet, so daß das Abgas aus dem Kathodenraum, das noch unverbrauchtes Oxidans enthält, in die Oxidanzuleitung des ersten Stacks eingespeist wird.

Vorteilhaft ist weiterhin die Ausführungsform der Vorrichtung, bei der der erste Stack, mit sogenannten "isolierten integrierten Reaktionsräumen" (dieser Ausdruck wird weiter unten erklärt) ausgerüstet ist, die im Stack gastechnisch vom Anoden- und Kathodenraum dieses ersten Stacks zwar getrennt sind, aber trotzdem in thermischen Kontakt mit ihnen stehen und in denen eine Reformierungsreaktion unter Nutzung der Abwärme der elektrochemischen Verbrennung stattfindet (sog. integrierte externe Reformierung). In diesem Fall wird bevorzugt der erste Stack mit Reformat oder H₂ betrieben.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Einleitung des Kathodenabgases des zweiten Stacks in die Oxidanzuleitung des ersten Stacks.

Weiterhin ist eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens, wenn die beiden Stacks bei folgenden Betriebstemperaturen betrieben werden:

der erste Stack bei einer Betriebstemperatur von zumindest 500°C und der zweite Stack bei einer Betriebstemperatur von zumindest 50°C oder

der erste Stack bei einer Betriebstemperatur von zumindest 500°C und der zweite Stack bei einer Betriebstemperatur von zumindest 500°C. Innerhalb dieser angegebenen Temperaturbereiche sind jeweils die Temperaturen, die für die gängigen BZ-Typen übliche Betriebstemperaturen sind, bevorzugte Temperaturbereiche.

Als Hochtemperatur (HT) -Brennstoffzellen (BZ) werden hier alle Brennstoffzellen bezeichnet, deren Abwärme für einen Reformier genutzt werden kann, also insbesondere die mit einer Betriebstemperatur von mindestens 500°C für die Reformierung von methanhaltigen Gasen, also beispielsweise die MCFC und die SOFC (Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle und Solide Oxide Fuel Cell). Als weitere Brennstoffzellen, die für den zweiten Stack in Frage kommen, seien die PAFC (Phosphorsaure BZ), AFC (Alkalische BZ) und die PEMFC (Polymer Elektrolyt Membran BZ) genannt.

Als "Stack" wird ein Brennstoffzellenblock oder eine BZ-Batterie oder ein BZ-Modul, bevorzugt aus HTBZ, bezeichnet, wobei es sich um einen Block aus röhrenförmig angeordneten Brennstoffzellen (z. B. Westinghouse design) oder um einen aus Brennstoffzellen im planaren Design (z. B. Siemens Konzept) handeln kann. Natürlich können die Konstruktionen auch nebeneinander vorliegen, je nach Praktikabilität der individuellen Konstruk-

tion. In diesem Zusammenhang wird auf das bereits vorher zitierte Buch von Ledjeff "Brennstoffzellen" verwiesen, dessen Offenbarungsgehalt hier als dem Fachmann bekannter Stand der Technik vorausgesetzt wird.

Als "Anodenraum" oder "Anodenkammer" eines BZ-Stacks werden alle Anodenräume der einzelnen BZ des Stacks bezeichnet, ohne daß sie im einzelnen genannt sind. Als "Anodenabgas" wird das den Anodenraum des Stacks verlassende Reaktionsgas genannt. Für Kathodenraum und Kathodenabgas gilt entsprechendes.

Als "Reformer" wird jede Teilanlage der erfindungsgemäßen Anlage bezeichnet, mit der aus Kohlenwasserstoffen wie Erdgas, Methan oder ähnlichem, Wasserstoff oder Synthesegas gewonnen werden kann. Bevorzugt handelt es sich dabei, zumindest teilweise, um eine interne Reformierung, d. h. um Reformierungsräume die sich innerhalb des Brennstoffzellenstapels befinden und die für die endotherme Umwandlungsreaktion benötigte Energie aus der Betriebs- und/oder Abwärme der HTBZ nehmen und dabei dieser als Kühlsystem dienen. Es kann sich aber auch um einen externen Reformer handeln, der zumindest teilweise mit Wärme aus der HTBZ extern beheizt wird.

Beispielhaft sei hierbei das zellinterne Reformieren genannt, bei dem die Reformierreaktion im Anodenraum stattfindet, weil sich der Reformierkatalysator, z. B. in Form kleiner Pellets, dort neben dem Feedgas befindet.

Eine andere Teilanlage dieser Art, ein "thermisch mit dem Stack gekoppelter externer Reformer" ist in den ungefähr zeitgleich von der Anmelderin und demselben Erfinder eingereichten Patentanmeldungen mit den Titeln "Vorrichtung und Verfahren zur Wasserstoff- und/oder Synthesegasgewinnung" und "Kombinationsanlage aus Wärmekraftmaschine und Hochtemperatur-Brennstoffzelle" interne Aktz. GR 96 E 2106 und GR 96 E 2148 beschrieben. Dabei handelt es sich um einen Reformer mit gastechnisch getrennten aber in thermischen Kontakt mit dem Anodenraum stehenden, sog. "isolierten integrierten Gas- oder Reaktionsräumen" IGR, bei dem die Reformierreaktion u. U. wegen ihrer gastechnischen Trennung vom Anodenraum unter einem Druck, der verschieden von dem Betriebsdruck der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sein kann, abläuft. In diesem Fall kann der erste Stack mit aufbereitetem Brennstoff, z. B. reinem Wasserstoff, der aus dem Reformat der IGR gewonnen wurde, betrieben werden. Das hat den Vorteil einer erhöhten Leistungsdichte bzw. eines erhöhten Wirkungsgrades. Auf die beiden o.g. Patentanmeldungen wird vollinhaltlich bezug genommen und ihr Offenbarungsgehalt wird hiermit zum Gegenstand dieser Beschreibung gemacht.

Als "Gasaufbereitungsanlage" wird jede Wasserstoffanreicherungsanlage, außer dem oben genannten Reformer, bezeichnet, in der der Anteil an Wasserstoff im Gas erhöht wird. Insbesondere gemeint sind dabei CO₂-Wäscher, Trennmembranen, Druckwechselabsorptionsanlagen, Wasser-Kondensatoren, Verdampfer, Shift-Reaktoren, etc. sowie beliebige Kombinationen aus diesen Anlagen.

Als "Feedgas" werden Gemische aus hauptsächlich gasförmig vorliegenden Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid verstanden. Insbesondere wird Erdgas sowie beliebige Mischungen aus Erdgas, Methan und anderen Kohlenwasserstoffgasen als Feedgas bezeichnet. Bestandteil des Feedgases ist normalerweise auch Wasser, damit die Rußbildung verhindert wird und damit in der Reformierreaktion aus Kohlenwasserstoff und Wasser

→ Kohlendioxid und Wasserstoff entstehen kann. Alternativ oder additiv zu Wasser kann auch CO₂ und/oder O₂ beigemischt werden. Deshalb ist es auch besonders günstig, in die Feedgaszuleitung des Reformers das Anodenabgas, das mit Produktwasser angereichert ist, einzuleiten, weil damit eine zusätzliche Dampfeinspeisung des Reformers, die für die Reformierreaktion notwendig ist, zumindest teilweise eingespart werden kann.

Als "Brennstoff" wird hier jeder Brennstoff, der in einer Brennstoffzelle verwendet werden kann, bezeichnet, beispielhaft genannt sei ein Wasserstoff-Erdgasgemisch, Biogas, Kohlegas oder ähnliches.

"Brenngas" wird hier als Oberbegriff verwendet, mit dem sowohl Feedgas als auch Brennstoff bezeichnet werden kann. Wenn also durch eine Leitung, je nach Ausgestaltung der Erfindung, sowohl Feedgas als auch Brennstoff geleitet wird, dann wird diese Leitung, wie die Leitung 14 in der Figur als "Brenngasleitung" bezeichnet.

Als "Oxidans" wird hier ebenfalls alles bezeichnet, was als Oxidans üblicherweise in Brennstoffzellen eingesetzt wird. Beispielhaft seien Luft und Sauerstoff und beliebige Gemische davon, genannt.

Als "aufbereitetes Reformat" wird das Abgas aus den Reformerräumen und/oder der Anode der Teilanlage mit dem ersten Stack, das an Wasser und/oder CO₂ abgereichert ist, und bei dem CO₂ zumindest teilweise zu CO₂ konvertiert ist (z. B. durch Shift-Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) in einem Shift-Reaktor) bezeichnet.

Unter den erfindungsgemäß unter Schutz gestellten "Leitungen" werden alle Arten von Rohren und sonstigen Leitungen verstanden, in denen Reaktanden, wie Brennstoff, gegebenenfalls unter hohem Druck und bei hoher Temperatur, geführt werden kann. Dabei ist es keineswegs zwingend, daß eine Leitung beispielsweise nur aus einem Rohr, Nut oder einem Kanal besteht, vielmehr ist es durchaus möglich, daß eine Leitung aus zwei, gegebenenfalls parallel verlaufenden, Rohren besteht, sowie daß sie unter Umständen über zwischen geschaltete und/oder integrierte Sammelbehälter, Abzweigungen, Wäscher, Wärmetauscher, Verdichter, Gasreiniger, etc. verfügt. Der Begriff Leitung wird hier also in einer sehr allgemeinen und, unter Umständen, gegenüber dem Gebrauch in der Alltagssprache stark erweiterten Form gebraucht. Er kann auch Reservetanks und Behälter mitumfassen, die üblicherweise nicht unter den Begriff Leitung fallen, hier aber auch mit dem Begriff gemeint sind.

Als "Betriebstemperatur" wird die Temperatur bezeichnet, die bei normalem Betrieb durchschnittlich im inneren der Brennstoffzelle, also in den Reaktandenräumen, wie im Anodenraum und auf den aktiven Flächen der Zelle herrscht. Bei der MCFC liegt diese Temperatur im Bereich zwischen 620 und 660° und bei der SOFC liegt sie zwischen 800 und 1000°C, bei neueren Entwicklungen auch deutlich tiefer. Diese Temperaturbereiche werden deshalb sowohl für den ersten als auch für den zweiten Stack als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung angesehen.

Im folgenden wird die Erfindung nun anhand eines schematischen Verfahrensfließbildes, das eine vereinfachte erfindungsgemäße Anlage darstellt, näher erläutert.

Die Figur zeigt eine Anlage zur Energieerzeugung mit zumindest zwei BZ-Stacks 1 und 2, wobei der erste Stack 1 in einen HTBZ-Reformer (vgl. DE 1 95 45 186.4) integriert ist (der auf dem schematischen Verfahrensfließbild nicht separat, d. h. vollständig, erkennbar ist)

und im zweiten Stack 2 der Brennstoff aufbreitetes Reformat oder, bevorzugt, reiner Wasserstoff (d. h. mit einem Fremdstoffanteil < 15%) ist, wobei eine erste Leitung 4 vorgesehen ist, die den Stack 1 und den Stack 2 so verbindet, daß das Gas/Reformat/Wasserstoff aus dem Reformer oder aus der Anodenkammer des Stacks 1 in die Gasaufbereitungsanlage 10 und/oder 11 und von dort über die zweite Leitung 9 in die Anodenkammer des Stacks 2 eingeleitet wird.

Aus dem Stack 2 wird Anodenabgas über die Leitung 5 in die Feedgas- oder Brennstoffzuleitung 14 des Stacks 1 eingeleitet. Über die erste an die Leitung 4 anschließende Gasaufbereitungsanlage, den Verdampfer 11, in dem auch ein Shift-Reaktor integriert sein kann und die darauffolgende Gasaufbereitungsanlage, den integrierten Wäscher 10, die zusammen oder jeder für sich als Gasaufbereitungsanlage bezeichnet werden kann, wird sowohl das Kohlendioxid als auch das Wasser aus dem Reformat abgetrennt, bevor es als Brennstoff in den Stack 2 eingeleitet wird. Im Reformat ist durch die Shiftreaktion in der Gasaufbereitungsanlage (11/3), d. h. im rekuperativen Wärmetauscher 3 und Verdampfer 11 das CO mit H₂O weitgehend zu H₂ und CO₂ konvertiert. Das im Verdampfer 11 verdampfte Wasser kann teilweise über die Leitung 12 in die Brennstoffzuleitung geführt werden. Die Wasserzufuhr zum Verdampfer erfolgt zumindest teilweise durch Kondensat aus dem Wäscher 10, das im Wärmetauscher 13 mit Kathodenabgas aus dem ersten Stack vorgewärmt wird.

Über die Leitungen 4 und 9 kann das Anodenabgas des ersten Stacks über die Gasaufbereitungsanlage (z. B. 10/11 oder 10 alleine oder 11 alleine etc.) wieder in die Brennstoffzuleitung 14 des ersten Stacks geführt werden. Ebenso denkbar, obwohl nicht extra im Bild gezeigt, ist der Fall, daß das Anodenabgas des zweiten Stacks über eine Leitung in die Gasaufbereitungsanlage geleitet wird und von dort wieder in den Anodenraum des zweiten Stacks.

Über die Leitung 6 wird das Kathodenabgas aus dem Stack 2 über einen Wärmetauscher 7 in die Oxidanzuleitung 8 des Stacks 1 eingeleitet. An der Stelle 15 ist die Leitung 6 zu öffnen, so daß ggf. Abluft die Leitung verlassen kann.

Die Stacks werden wie üblich gekühlt, z. B. kann Stack 1 durch die Reformierreaktion gekühlt werden und Stack 2 — falls es eine SOFC ist — mit Luftkühlung mit Überschußluft, oder falls es eine PEMFC oder PAFC ist, mit H₂O und/oder Luft. Bei der SOFC hat sich als sehr effiziente Kühlung eine Kühlung mit Wärmekraftmaschine, wie in der oben bereits zitierten Anmeldung mit dem Titel "Kombinationsanlage aus Wärmekraftmaschine und Hochtemperatur-Brennstoffzelle" beschrieben, erwiesen.

Im folgenden werden Rechnungen zur Abschätzung des Systemwirkungsgrades einer erfindungsgemäßen Anlage zur Energieerzeugung offenbart.

SOFC-Reformer

Zellspannung 0,7 V [Volt], Brenngas Methan 50,0 MW [Megawatt, bezogen auf den unteren Heizwert] (H_U) + Wasserdampf (Molverhältnis 1 : 2). Nach Shift-Reaktion und Abkühlen verbleiben 22,84 MW H₂ [Wasserstoff]; 0,03 MW CO [Kohlenmonoxid] und 0,05 MW CH₄ (H_U) [Methan, bezogen auf den unteren Heizwert]. Bei der elektrochemischen Verbrennung wurden 20,86 MW_{el} elektrische Leistung erzeugt. Durch den Wechselrichter gehen davon 1,04 MW_{el} (5%) verloren, durch den Luft-

verdichter 1,13 MW_{el} bei einem O₂-Durchsatz von 107 Mol/sec (509 Mol Luft) und einer O₂-Konzentration am BZ-Ausgang von 7,4 Mol%. Der elektrische (Nutzungsgrad) η , definiert durch die elektrische Nettoleistung pro Differenz der chemischen Brennstoffleistung von ein- und austretenden Brennstoffen beträgt (SOFCR bedeutet SOFC-Brennstoffzellenreformer, wie in der DE-Anmeldung mit dem amtl. Aktenzeichen 195 45 186.4 beschrieben).

$$\eta_{el,SOFCR} = [20,86 - 1,04 - 1,13] \text{ MW} / [50,00 \text{ MW} - 22,92 \text{ MW}] = 69,0\%$$

H₂-Abtrennung

Durch chemische Wäsche wird CO₂ ausgewaschen mit einem thermischen Energiebedarf von ca. 2000 kJ/Nm³ CO₂ [Nm³ bedeutet Normkubikmeter] auf einem Temperaturniveau von ca. 120°C. Das ergibt für vorliegenden Fall einen thermischen Leistungsbedarf von 2,76 MW_{th}. Der elektrische Bedarf zum Umwälzen der Medien ist gering und wird hier vernachlässigt. Wasser ist weitgehend auskondensiert.

H₂SOFC [mit reinem H₂ (d. h. Fremdstoffanteil < 15%) betriebene SOFC]

Zellspannung 0,85 V, Brennstoffausnutzung 80%. Das ergibt bei Verwendung des von CO₂ und Wasser befreiten Anodenabgases des SOFC-Reformers eine elektrische Bruttoleistung von (0,85 V/1,25 V) · 0,8 · 22,92 MW = 12,47 MW_{el}. Durch den Wechselrichter gehen 0,62 MW verloren. Der elektrische Bedarf für die Verdichtung des Wasserstoffs von 1 auf ca. 2,2 bar beträgt bei einem Verdichterwirkungsgrad (elektrisch zu ideal adiabatisch) von 70% ca. 0,3 MW. Es entsteht in der H₂SOFC eine Abwärme von [(0,85 V - 1,25 V)/1,25 V] · 0,8 · 22,92 MW = 5,87 MW. Bei einer Temperaturdifferenz von 200°C auf der Wasserstoffseite wird durch den Produktwasserstoffdampf und Wasserstoff eine Wärmeleistung von 0,70 MW abgeführt. Für die Abfuhr der restlichen 5,17 MW auf der Luftseite wäre bei einer Temperaturanhebung von 200°C ein Durchsatz von 834 Mol Luft/sec nötig (Wärmekapazität 31 Ws/[Mol·K]) [Ws bedeutet Wattsekunde]. Das ist 1,64 mal soviel wie beim SOFC-Reformer und erfordert bei einem gleichartigen Verdichter eine elektrische Leistung von 1,86 MW. Verbrannt werden in der H₂SOFC 38,3 Mol O₂/sec, d. h. die O₂-Ausnutzung beträgt 21,9%. Bei Verwendung einer Luftstrahlpumpe zum Umwälzen eines Teils des Kathodenabgases mit kälterer Frischluft kann eine Temperaturspanne von bis zu ca. 400°C für die Kühlung angesetzt werden (H.-P. Schabert, W. Drenckhahn, H. Vollmar, DE-PS-Anmeldung 43 19 411 vom 14.06.93). Das reduziert den Mengenstrom und Leistungsbedarf auf die Hälfte, d. h. auf ca. 1 MW. Dabei ist ein etwas erhöhter Strömungswiderstand eingerechnet. Die entstehende Wärmeleistung aus der Kathodenabluft reicht in beiden Fällen aus, den thermischen Bedarf für die Regenerierung der CO₂-Wäsche zu decken. Für die umgesetzte Wasserstoffmenge ergibt sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad von

$$\eta_{el, H_2SOFC} = [12,47 - 0,62 - 0,3 - 1,86] \text{ MW} / [22,92 \text{ MW} - 0,8] = 52,9\% \text{ bei } \Delta T = 200^\circ \text{C}$$

$$\eta_{el, H_2SOFC} = [12,47 - 0,62 - 0,3 - 1] \text{ MW} / [22,92 \text{ MW} - 0,8] = 57,5\% \text{ bei } \Delta T = 400^\circ \text{C}$$

H₂-Einspeisung in den SOFC-Reformer

Der im Anodenabgas der H₂SOFC enthaltene Wasserstoff von 0,2·22,92 MW = 4,58 MW wird in einem Umlauf im SOFC-Reformer näherungsweise mit einer Wahrscheinlichkeit von 31% bzw. in der H₂SOFC mit (100%-31%)-80% = 55% elektrochemisch verbrannt. Auf 100% hochgerechnet werden im SOFCR 36%, in der H₂SOFC 64% verbrannt. Mit obigen Nettowirkungsgraden ergeben sich zusätzliche elektrische Nettoleistungen von 0,36·0,69·4,58 MW = 1,14 MW im SOFCR und 0,64·0,53·4,58 MW = 1,53 in der H₂SOFC bei ΔT = 200°C bzw. 0,64·0,58·4,58 MW = 1,69 MW bei ΔT = 400°C.

Insgesamt ergibt sich ohne Lufrückführung bei ΔT = 200°C ein elektrischer Gesamtwirkungsgrad

$$\eta_{\text{el, netto, ac, Hu}} = [(20,86 - 1,04 - 1,13 + 1,14) + (12,47 - 0,62 - 0,3 - 1,86 + 153)] \text{ Mw} / 50 \text{ MW} = 62,1\%$$

Bei ΔT = 400°C ergibt sich $\eta_{\text{el}} = 64,1\%$!

Mit Lufrückführung muß die Verdichtung vor der H₂SOFC von ca. 1,6 auf 2,2 bar angehoben werden. Der elektrische Leistungsbedarf des Verdichters steigt um den Faktor (2,2/1,6)·0,286 = 1,10. Bei ΔT = 200°C werden 834·0,21 = 175,1 Mol O₂/sec verdichtet (Δ = 0,18 MW), im Kathodenabgas verbleiben 136,8 Mol O₂/sec. Damit kann der O₂-Bedarf des SOFCR von 107 Mol/sec gedeckt werden, sein Leistungsbedarf von 1,13 MW entfällt. Der elektrische Gesamtwirkungsgrad steigt um ca. 2%-Punkte auf ca. 64,1%. Die O₂-Konzentration im Kathodenabgas des SOFCR ist mit 8,2 Mol% sogar höher als ohne Rückführung. Bei ΔT = 400°C werden für die H₂SOFC 834·0,21/2 = 88 Mol O₂/sec verdichtet, was den elektrischen Leistungsbedarf für die Verdichtung um 0,1 MW erniedrigt gegenüber ΔT = 200°C. Am SOFCR-Eingang müssen 19 Mol O₂/sec aus Frischluft beigemischt werden, um am Ausgang eine O₂-Konzentration von 7,4 Mol% zu erhalten. Der Verdichtungsbedarf hierfür ist um 83% (0,94 MW) geringer als ohne Rückführung. Insgesamt steigt der elektrische Gesamtwirkungsgrad um ca. 1,7%-Punkte auf ca. $\eta_{\text{el}} = 66\%$! Dieser Wert liegt zwischen dem elektrischen Nutzungsgrad des HTBZR (69%) und dem einer entsprechenden H₂SOFC (58%), wobei deren spezifische elektrische Wirkungsgrade durch die Berücksichtigung der nicht-vollständigen Brennstoffausnutzung deutlich niedriger liegen.

Vergleich

Zum Vergleich wird ein anderes optimales System betrachtet, das aber nur einem Stack enthält, in dem H₂, das aus Methan durch integrierte externe Reformierung und CO₂-Wäsche hergestellt wurde, bei 0,85 V elektrochemisch verbrannt wird.

Nichtverbraucher Wasserstoff wird durch die Wäsche recycelt.

Der Bruttowirkungsgrad beträgt (0,85 V/1,25 V)·0,95 = 64,6%. Dazu kommen noch die Verluste durch Luft- und Wasserstoffverdichter, die zwei bis drei Prozentpunkte kosten. Bei Optimierung der Auslegung des erfindungsgemäßen Prinzips sind weitere Verbesserungen möglich.

Insgesamt ergeben sich erfindungsgemäß folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.

1. wird der Wirkungsgrad der Gesamtanlage erhöht,
2. wird der Brennstoff zu fast 100% ausgenutzt bei der Stromerzeugung, weil das Anodenabgas, wie Leitung 5 des Verfahrensfließbildes, zeigt, weiterverwertet wird.
3. wird zur Befeuchtung des Reformer-Feedgases das Produktwasser aus dem Brennstoffzellen-Stack 2 genommen, was zusammen mit der hohen elektrischen Leistungsdichte einen hohen elektrischen Wirkungsgrad bis zu 66% Netto (ac) ergibt. Zusätzlich werden Verdichterleistung und Verdichterkosten durch die Verwendung von Abluft aus dem Stack 2 eingespart.

Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß die Hochtemperaturabwärme der Stacks 2 über beispielsweise einen Heißgasmotor zur zusätzlichen Stromerzeugung oder auch zur Prozeßdampfherzeugung benutzt werden kann oder über die Reformierung in integrierten Gasräumen (s. dazu die Patentanmeldungen zu den Nummern 96 E 2106 und 96 E 2148) zu einer Erzeugung von Überschußwasserstoff. Die Niedertemperaturabwärme des gesamten Systems kann als Fern- oder Nahwärme genutzt werden. Falls die interne Reformierung vermieden werden soll, kann auch eine externe Reformierung integriert werden. Durch den Betrieb der Stacks 2 mit reinem Wasserstoff ergeben sich zusätzliche Wirkungsgradvorteile.

Mit der erfindungsgemäßen Anlage wird Wasserstoff, Synthesegas, Kohlendioxid und Strom gleichzeitig erzeugt. Jede dieser erzeugten Energieformen oder Stoffe kann auch extern genutzt werden.

Patentansprüche

1. Anlage zur Energieerzeugung mit zumindest zwei Brennstoffzellen-Stacks, bei der der erste Stack (1) einen internen oder einen an den Stack thermisch gekoppelten externen Reformer umfaßt und in der Brenngaszuleitung des zweiten Stacks (2) mindestens eine Gasaufbereitungsanlage (10) angeordnet ist, wobei neben den üblichen Leitungen zumindest drei weitere Leitungen vorgesehen sind, eine erste Leitung (4), die den Reformerausgang und/oder den Anodenkammerzugang des ersten Stacks (1) mit dem Eingang einer Gasaufbereitungsanlage (10), eine zweite Leitung (9), die den Ausgang einer Gasaufbereitungsanlage (10) mit der Brenngaszuleitung des ersten und/oder zweiten Stacks (1, 2) und eine dritte Leitung (5), die den Ausgang der Anodenkammer des zweiten Stacks mit der Brenngaszuleitung (14) des ersten Stacks und/oder mit der ersten Leitung (4) verbindet.
2. Anlage zur Energieerzeugung nach Anspruch 1, bei der eine weitere Leitung (6) vorgesehen ist, die das Kathodenabgas mit der Oxidanzuleitung (8) des ersten Stacks so verbindet, daß das Abgas aus dem Kathodenraum in die Oxidanzuleitung (8) eingespeist wird.
3. Anlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der der Reformer über Reaktionsräume verfügt, die im Stack gastechnisch vom Anodenraum des ersten Stacks getrennt sind aber in thermischem Kontakt mit ihnen stehen.
4. Verfahren zur Energieerzeugung, bei dem Abwärme der elektrochemischen Verbrennung aus einem ersten Stack (1) aus Hochtemperatur-Brenn-

stoffzellen für die Reformierung von Brenngas verwendet wird, das Reformat nach Gasaufbereitung in einen zweiten Stack (2) aus Brennstoffzellen zumindest teilweise geleitet wird, wobei der Reform- 5
er und/oder die Gasaufbereitungsanlage und/oder der erste Stack zumindest teilweise mit dem Anodenabgas aus dem zweiten Stack beschickt werden.

5. Verfahren zur Energieerzeugung nach Anspruch 4, bei dem das Kathodenabgas aus dem zweiten 10
Stack (2) in die Oxidans-Zuleitung (8) des ersten Stacks (1) eingeleitet wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 4 oder 5, bei dem die Betriebstemperatur des 15
ersten Stacks zumindest 500°C, bevorzugt 800°C und die Betriebstemperatur des zweiten Stacks zumindest 500°C bevorzugt 800°C beträgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

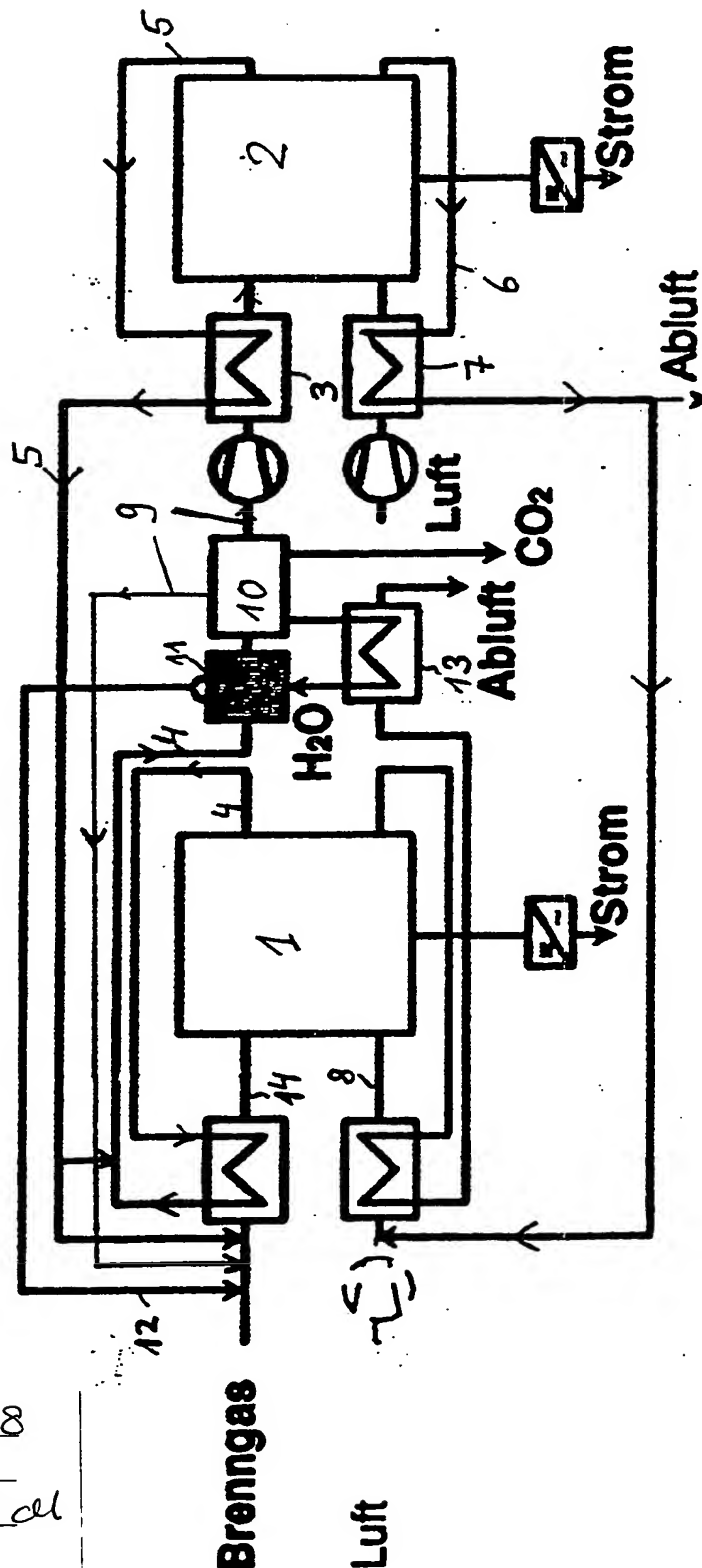
50

55

60

65

- Leerseite -



Docket # GR99P8088

Applic. # _____

Applicant: Baldary et al

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101